

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-010711

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B65D 65/02
// C08L 67:02

(21)Application number : 2002-164282

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.06.2002

(72)Inventor : HASHIMOTO KOKICHI
UENO MEGUMI
TANAKA HIROYUKI

(54) BIAXIALY ORIENTED POLYESTER FILM FOR MOLDING CONTAINER AND METHOD FOR PRODUCING THE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biaxially oriented polyester film for molding containers excellent in environmental resistance, printability, dimensional stability, microwave oven resistance and molding processability.

SOLUTION: The biaxially oriented polyester film is composed of a polyester consisting mainly of ethylene terephthalate units and/or ethylene naphthalate units, having a melting point of $\geq 245^{\circ}\text{C}$. In this film, the elongation at break at 150°C , the stress under 200% elongation at 150°C and the heat shrinkage at 150°C are specified, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the polyester film which can be used for the container heated with a home microwave oven and a business-use microwave oven.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, polyolefine, polystyrene, a polycarbonate, polyester, etc. are desirable in respect of fabrication nature etc., and the material as a container into which contents, such as a daily dish and lunch, are put has been used. On the other hand, this container has the problem of toxic gas generating at the time of burning by incineration etc., and a new material has been called for by the needs of a resistance to environment in recent years. Moreover, when daily dishes, such as the daily dish fried in edible oil, for example, tempura, frying without coating, a fried shrimp, a crab ball, a Chinese meat dumpling, and shrimp Chile, are heated with a microwave oven, the thermal resistance of a container is inferior, there is a problem of a container deforming, it moves from a container to an earthenware pan etc. specially, and the actual condition is heating with the microwave oven. The outstanding container which can heat a daily dish directly with a microwave oven is called for.

[0003]

In order to solve these demands, the method of using polyester film as a container is mentioned as a material which is excellent in thermal resistance.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, although microwave oven thermal resistance was excellent in conventional polyester film, fabrication nature was inadequate and it was what is not suitable as a container. Therefore, it is in canceling the trouble of the conventional technique, and the place made into the purpose of this invention can be discarded and incinerated as a container, and is to offer the biaxial-stretching polyester film for container shaping which it not only excels in environment nature, but is excellent in microwave oven thermal-resistance, fabrication nature, beautiful nature, and printing nature etc.

[0005]

[Means for Solving the Problem]

In order to attain the above-mentioned technical problem, the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention mainly has the next configuration. namely

It is polyester film which consists of polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit. The melting point of this polyester film is 245 degrees C or more, and whenever [in 150 degrees C / breaking extension] is [the direction of film arbitration and the direction of arbitration and the cross direction that goes direct] 200% or more. The stress at the time of 200% expanding in 150 degrees C is [the direction of arbitration and the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct] 120 or less MPas. It is biaxial-stretching polyester film for container

shaping characterized by the sum of the absolute value of the rate of a heat shrink in 150 degrees C of the direction of film arbitration, the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct being 3.0% or less.

[0006]

Moreover, in the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention, it is a desirable mode that the total thickness of the being [film thickness is 10-1000 micrometers, and / the plane orientation multiplier of a film / 0.11 to 0.15 and the heat history temperature of a film / 230 degrees C or more] aforementioned film is 10-1000 micrometers, and the plane orientation multiplier of a film is [0.11 to 0.15 and the heat history temperature of a film] 230 degrees C or more.

[0007]

The manufacture approach of the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention mainly has the next configuration. namely

It is the manufacture approach of polyester film that the melting point consists of polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit 245 degrees C or more, and is the manufacture approach of the biaxial-stretching polyester film for container shaping characterized by heat-treating at the temperature of the arbitration below the after [biaxial stretching] film melting point of -30 degrees C or more, and the film melting point.

[0008]

[Embodiment of the Invention]

Below, the gestalt of desirable operation of this invention is explained at a detail.

[0009]

The polyester used for this invention needs to be a high molecular-weight object constituted by the ester bond, and needs to be polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit. By using the polyester of this presentation, it is compatible in thermal resistance and fabrication nature. In addition, that it is a main constituent says that the percentage of the ethylene terephthalate unit in polyester and/or an ethylene naphthalate unit is more than 60 mol % here.

[0010]

As a dicarboxylic acid component used as a raw material of polyester, hydroxy acid, such as alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as aromatic series dicarboxylic acid, such as a terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid, difenoxycarboxylic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, and a phthalic acid, oxalic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dimer acid, a maleic acid, and a fumaric acid, and cyclo hexyne dicarboxylic acid, and a p-oxy-benzoic acid, etc. can be used, for example.

[0011]

among these, the rate that a terephthalic acid and/or naphthalene dicarboxylic acid close with the polyester in this invention -- desirable -- more than 70 mol % -- it is more preferably desirable from the point of thermal resistance and productivity more than 85 mol % and that it is more than 95 mol % especially preferably.

[0012]

On the other hand, as a glycol component, aromatic series glycols, such as alicycle group glycols, such as aliphatic series glycols, such as ethylene glycol, a propanediol, butanediol, pentanediol, hexandiol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, bisphenol A, and Bisphenol S, a diethylene glycol, etc. can be used, for example. among these, the rate that ethylene glycol closes -- desirable -- more than 60 mol % -- it is more preferably desirable from thermal resistance, productivity, and the point of cost more than 70 mol % and that it is more than 85 mol % especially preferably.

[0013]

These dicarboxylic acid components and a glycol component may use two or more sorts together.

[0014]

Furthermore, unless the effectiveness of this invention is checked, what copolymerized multifunctional compounds, such as trimellitic acid, trimesic acid, and trimethylol propane, as polyester used for this

invention can also be used.

[0015]

Although the polyester used for this invention may be one sort of polyester or may be the blend of two or more sorts of polyester, its blend of polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate is desirable at the point which raises fabrication nature.

[0016]

In order that the polyester used by this invention may raise an adhesive property and film production stability more, 0.50 or more dl/g of 0.55 or more dl/g of intrinsic viscosity of polyester is 0.60 or more dl/g especially preferably still more preferably preferably.

[0017]

Although not limited especially as a catalyst at the time of manufacturing the polyester used for this invention, an alkaline earth metal compound, a manganese compound, a cobalt compound, an aluminium compound, an antimony compound, a titanium compound, titanium / silicon multiple oxide, a germanium compound, etc. can be used. A titanium compound, titanium / silicon multiple oxide, and a germanium compound are desirable from the point of catalytic activity especially.

[0018]

For example, when adding titanium / silicon catalyst as a catalyst, a terephthalic-acid component and an ethylene glycol component are made to react, then titanium / silicon multiple oxide, and phosphorus compounds are added, and the method of carrying out a polycondensation reaction and obtaining polyester etc. is preferably adopted until it becomes a fixed diethylene-glycol content under an elevated temperature and reduced pressure succeedingly.

[0019]

Although especially the phosphorus compounds added as a thermostabilizer are not limited, a phosphoric acid, phosphorous acid, etc. are used preferably.

[0020]

When the polyester film of this invention makes good the beautiful nature of mold goods, weatherability, and color fastness of printing about the amount of catalyst survival, it is desirable that the relation between the amount M of catalyst metal survival in a film (millimol %) and the amount P of Lynn element survival (millimol %) satisfies a degree type.

[0021]

$$0.3 \leq M/P \leq 5$$

Furthermore, both the productivity and the thermal stability of a film especially become good for it to be three or less, and the value of M/P is desirable.

[0022]

Moreover, the particle selected by arbitration from external particles, such as a well-known internal particle with a mean particle diameter of 0.01-10 micrometers, an inorganic particle, and/or an organic particle, can be made to contain in polyester. Thus, use of the particle which has desirable mean particle diameter does not produce a defect on a film. As this particle, the organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type silica, colloidal silica, silicic acid aluminum, titanium oxide, a calcium carbonate, calcium phosphate, a barium sulfate, an alumina, a mica, a kaolin, clay, and hydroxyapatite, and styrene, silicone, an acrylic acid, a methacrylic acid, polyester, a divinylbenzene, etc., for example can be used. Especially, the organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as dry type, wet and a dry type colloid silica, and an alumina, and styrene, silicone, an acrylic acid, a methacrylic acid, polyester, a divinylbenzene, etc. is used preferably. A section particle, an inorganic particle, and an organic particle may use two or more sorts together among these. Furthermore, as for these additions, it is desirable that it is 0.01 % of the weight - 50% of the weight of the range in total. If it is this desirable addition, film rolling up is easy, moreover a big and rough projection cannot be performed easily, and transparency and film production nature are also good.

[0023]

The melting point of the polyester film of this invention needs to be 245 degrees C or more. It is inferior

to microwave oven thermal resistance in the melting point of a film being less than 245 degrees C, and a problem is in fabrication nature. 245-270 degrees C of melting points of this film are 248 degrees C - 270 degrees C still more preferably preferably. Moreover, if 270 degrees C is generally exceeded, it will become the inclination for fabrication nature to fall.

[0024]

The melting point of polyester film means the endoergic peak temperature at the time of the polymer fusion detected at the time of the primary temperature up (1stRun) of a differential scanning calorimeter measuring method (DSC) here.

[0025]

As for whenever [in 150 degrees C / breaking extension], the polyester film of this invention requires that the direction of film arbitration and the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct should be 200% or more. A problem is that whenever [in one 150 degrees C of the directions of film arbitration / breaking extension] is less than 200% in fabrication nature. It is 300% or more especially preferably 250% or more more preferably.

[0026]

Moreover, as for whenever [in 150 degrees C / breaking extension], it is desirable that it is the range whose absolute value of the difference of the direction of arbitration, the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct is 0 - 50% from the point which makes fabrication nature homogeneity fitness in each direction. It is 0 - 40% of range especially preferably.

[0027]

Moreover, the polyester film of this invention requires that the stress at the time of 200% expanding in 150 degrees C (F200) should be [the direction of film arbitration and the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct] 120 or less MPas from the point which makes fabrication nature good. When the stress at the time of 200% expanding in one 150 degrees C of the directions of film arbitration (F200) exceeds 120MPa(s), a problem is in fabrication nature. It is 110 or less MPas more preferably, and they are 100 or less MPas especially preferably.

[0028]

Moreover, the polyester film of this invention requires that the sum of the absolute value of the rate of a heat shrink in 150 degrees C of the point which makes dimensional stability good to the direction of film arbitration, the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct should be 3.0% or less. When the sum of the absolute value of the rate of a heat shrink in 150 degrees C of this direction of film arbitration and direction of arbitration, and the cross direction which goes direct exceeds 3.0%, a problem is in fabrication nature. It is 2.5% or less more preferably, and is 2.0% or less especially preferably.

[0029]

It is 10-500 micrometers that it is 10-1000 micrometers desirable still more preferably, and the thickness of the polyester film of this invention is 10-400 micrometers especially preferably. When using the polyester film of this invention as an independent container, from fabrication nature and a heat-resistant point, the thickness of 100-1000 micrometers is desirable, and is 100-500 micrometers more preferably. Moreover, when making it stick, sticking the polyester film of this invention on paper, resin, etc. and using it for them, from the flattery nature of fabrication, the thickness of 10-100 micrometers is desirable, and is 10-50 micrometers more preferably.

[0030]

moreover -- from the point of the slack prevention at the time of the milkiness prevention and elevated-temperature shaping at the time of shock resistance and fabrication nature excellent in the plane orientation multipliers of the polyester film of this invention being 0.11-0.15, and folding -- desirable -- further -- desirable -- 0.12 to 0.15 -- it is 0.120-0.145 especially preferably. A plane orientation multiplier (fn) is a value computed from the refractive index (respectively Nx, Ny, Nz) of the longitudinal direction measured using an Abbe refractometer etc., the cross direction, and the thickness direction, and it is expressed with a degree type.

[0031]

Plane orientation multiplier: $fn = \{(N_x + N_y) / 2\} - N_z$

Milkiness is not caused at the time of fabrication as it is the desirable range which requires a plane orientation multiplier, and it excels in the homogeneity of thickness, and fabrication nature is also a right child.

[0032]

Furthermore, it is 0.005 or less that the max at the time of that dispersion in a plane orientation multiplier is small measuring ten plane orientation multipliers at intervals of 3cm from the flattery nature to each direction and homogeneity fabrication nature about the cross direction which is desirable and goes direct with the direction of film arbitration or the direction of arbitration, and the minimum difference are 0.02 or less especially preferably 0.01 or less desirable still more preferably.

[0033]

Moreover, difference of the refractive index of the refractive index of the direction of arbitration of the polyester film of fabrication nature and shock resistance, and lamination nature to this invention, the direction of arbitration, and the longitudinal direction that goes direct (birefringence) - It is -0.020--0.003 that it is 0.030-0.001 desirable still more preferably.

[0034]

Furthermore, the heat history temperature of the polyester film of this invention has desirable 230 degrees C or more. 240 degrees C or more are 250 degrees C or more especially preferably more preferably. Generally the upper limit of film heat history temperature is 245-270 degrees C of the film melting point. it is the desirable range which requires heat history temperature -- dimensional stability and fabrication nature -- good -- moreover -- ** -- a film tear etc. does not arise

[0035]

in addition, the heat history temperature of a film -- differential scan calorimetric analysis measurement -- a law -- the sub endoergic peak temperature resulting from heat treatment is searched for near [to the peak temperature (melting point) of the endoergic melting curve detected at the time of the primary temperature up (1stRun) of a method (DSC)], and the sub endoergic peak temperature is made into heat history temperature.

[0036]

Moreover, as for the degree of crystallinity of the polyester film of this invention, it is desirable from the point of thermal resistance, shock resistance, and dimensional stability that it is 50% or more, and it is 50 - 55% more preferably.

[0037]

Moreover, as for the thickness nonuniformity of the polyester film of this invention, it is preferably desirable from points, such as printing nature and fabrication nature, that it is 10% especially preferably 15% or less.

[0038]

A coloring agent can also be added in the polyester film of this invention. As a coloring agent, an inorganic pigment, an organic pigment, a color, etc. can be mentioned.

[0039]

As an inorganic pigment, titanium oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, an aluminum oxide, a silicon dioxide, carbon black, ferrous oxide, chromic oxide, a zinc white, the white lead, red ocher, cadmium red, the chrome yellow, cobalt blue, cobalt purple, Zinc chromate, carbon black, etc. are mentioned. In order that these inorganic pigments may raise the dispersibility in the inside of polyester, surface treatment of them may be carried out with oxides, such as aluminum, silicon, and zinc, etc.

[0040]

As an organic pigment, condensation azo, isoindolinone, and peri non, moreover, Quinacridone, A diketo pyrrolo pyrrole, Anthraquinone, dioxazine, bends imidazolone, A copper phthalocyanine (beta), metal complex azo, a chlorination copper phthalocyanine (alpha), Allyl compound AMAIDO, azo (calcium), JIARIRAI DO AA, JIARIRAI DO MX, JIARIRAI DO HR, pyrazolone naphthol red, BON allyl compound AMAIDO, 2B toner (calcium), 4B toner (calcium), a copper phthalocyanine (alpha), a halogenation copper phthalocyanine, a naphthol, dioxazine, Naphthol AS, JIARIRAI DO OT, a

pyrazolone, Lake Red C (Ba), BON allyl compound AMAIDO, etc. are mentioned.

[0041]

Furthermore as a color, a chromium complex, a cobalt complex, a phthalocyanine, methine, Anthraquinone, etc. are mentioned. Two or more sorts of these coloring agents may be contained. Although based also on the target lightness and color tone, when aiming at the lightness and the color tone which a woody system ingredient has, for example, it is desirable to use Anthraquinone, Quinacridone, bends imidazolone, and a diketo pyrrolo pyrrole.

[0042]

In the polyester film of this invention, a coloring agent may be added during the polymerization reaction of polyester, and a twin screw extruder can be used after a polymerization, a coloring agent can be kneaded and distributed, it can consider as a master pellet, specified quantity combination of this can be carried out, and the approach of making it contain in polyester film etc. can be adopted.

[0043]

The method of preparing the master raw material which contains a coloring agent in high concentration by the above-mentioned approach as an approach of adjusting the content of a coloring agent, diluting a master raw material with the raw material which does not contain a coloring agent substantially, and adjusting the content of a coloring agent is effective. In addition, a coloring agent may process crack, distribution, classification, filtration, etc. beforehand if needed.

[0044]

The mean particle diameter of a coloring agent is 0.01-0.5 micrometers preferably, and is 0.01-0.3 micrometers still more preferably. The surface roughening on the front face of a film is moderate in it being the desirable range which requires mean particle diameter, and it is easy to print, and hard to produce the defect of a film.

[0045]

As a content of a coloring agent, it is desirable to contain one to 20% of the weight still more preferably 0.1 to 50% of the weight. While the whole film is transparent in it being the desirable range which requires a content, and it is not visible and it is easy to appear lightness and a color tone, it is hard to condense a coloring agent, it becomes the defect of a film, and film reinforcement does not fall. When using an organic pigment and a color as a coloring agent, less than 10 % of the weight of a content is desirable. A content is less than 3 % of the weight especially preferably less than 7% of the weight still more preferably. A pyrolysis, heat deterioration, sublimation, etc. cannot take place that it is this desirable range easily due to the process of desiccation or melting extrusion, loss in quantity of a coloring agent etc. is produced, and a color tone cannot change easily.

[0046]

moreover, the specification criteria that the coloring agent was defined based on Food Sanitation Law when using it as a food-grade container, such as "food and an additive, -- the third D2.third E -- 1 and 2 (the so-called Notice-of-the-Ministry-of-Health-and-Welfare No. 20 health trial" is passed -- a thing special demand is carried out.)

[0047]

That to which the polyester film of this invention biaxial-stretching-ized polyester from the point of thermal resistance and dimensional stability is used desirably. As the approach of this biaxial stretching, you may be any of coincidence biaxial stretching and serial biaxial stretching.

[0048]

The polyester film of this invention can be made into a laminated structure as shown in JP,9-24588,A, using the polyester with which classes differ. Although not limited, especially the gestalt of this laminated film can mention laminating gestalten, such as A/B, B/A/B, and C/A/B, when one layer is expressed with the alphabet of one character.

[0049]

The manufacture approach of the polyester film of this invention It is the manufacture approach of polyester film that the melting point consists of polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit 245 degrees C or more. For example, after supply

a well-known melting extruder, extrude in the shape of a sheet from a slit-like die, after drying polyester if needed, making it stick to a casting drum with methods, such as electrostatic impression, carrying out cooling solidification and obtaining a non-extended sheet, this non-extended sheet is extended. As this extension method, although any of biaxial stretching are sufficient serially, coincidence biaxial stretching and the approach of in short extending this non-extended sheet crosswise [of a film / the longitudinal direction and crosswise] are adopted.

[0050]

Also in these extension methods, in respect of the quality of a film, what is depended on a tenter method is desirable, and after extending to a longitudinal direction, the coincidence biaxial-stretching method which is extended crosswise and which extends mostly a biaxial-stretching method, a longitudinal direction, and the cross direction to coincidence serially is preferably used from the point of variation control of a plane orientation multiplier, and thickness nonuniformity control.

[0051]

As draw magnification of biaxial stretching, they are 1.7 to 4.0 times preferably 1.6 to 4.2 times in each direction of a longitudinal direction and the cross direction. In this case, the draw magnification of a longitudinal direction and the cross direction may enlarge whichever, and is good also as the same.

[0052]

Moreover, an extension rate has desirable 1000% 200000% part for /- and thing [a part for /].

[0053]

Moreover, although extension temperature can be made into the temperature of arbitration more than the glass transition temperature of polyester if it is the following (glass transition temperature of +100 degrees C), it is good to extend in 80-170 degrees C preferably.

[0054]

Moreover, the polyester film of this invention needs to heat-treat a film, after carrying out biaxial stretching of the non-extended sheet. This heat treatment can be performed by the inside of oven, or the heated roll superiors and the approach of conventionally well-known arbitration. Heat treatment needs to heat-treat a film from the point which makes dimensional stability and fabrication nature good at the film temperature of 230 degrees C or more, and the temperature of the arbitration below the film melting point. It is desirable to consider as the film temperature of 240 degrees C or more and the temperature of the arbitration below the film melting point more preferably. Especially the thing especially considered as the film temperature of 250 degrees C or more and the temperature of the arbitration below the film melting point preferably is desirable. Fabrication nature tends to get worse that heat treatment temperature is less than 230 degrees C in film temperature. Conversely, if heat treatment temperature exceeds the film melting point, productivity, such as a film tear, will tend to fall. Moreover, it is desirable to prepare two or more steps of multiplex-heat-treatment zones, and to cool from the temperature of the 1st-step heat treatment zone gradually to the temperature of the purpose and the rate of a heat shrink in the 2nd [or more]-step heat treatment zone. Moreover, although heat treatment time amount can be made into the time amount of arbitration, it is good to carry out for 1 - 60 seconds preferably. In addition, this heat treatment may go, loosening a film crosswise [the / longitudinal direction and/or crosswise]. Furthermore, it is [extension / re-] good in a 1-time or more line to each direction, and heat treatment may be performed after that.

[0055]

The polyester film of this invention is used for a container shaping application. That is, although it will not be limited especially if it is a container application, it is made to stick, and it sticks on paper, resin, etc. and can use for them, for example. After preparing a pattern layer or a coloring layer in these pasted up material front faces by printing etc., specifically Heat adhesion or adhesives is minded. Stick the polyester film of this invention or A pattern layer or a coloring layer is prepared in the polyester film of this invention by printing etc., a pattern layer or coloring layer side can be stuck on various pasted up materials, shaping according to the purpose can be performed further, and it can be used suitably.

[0056]

Here, although not limited especially as resin, various kinds of thermoplastics and thermosetting resin

can be used. As adhesives, for example Urea resin system adhesives, melamine resin adhesive, Phenol resin adhesive, alpha-olefin resin adhesive, the adhesives by the aqueous macromolecule and the mixture of isocyanate, Epoxy system adhesives, solution mold polyvinyl acetate adhesive, emulsion mold polyvinyl acetate adhesive, Acrylic emulsion adhesive, hot melt adhesive, cyanoacrylate adhesive, Polyurethane adhesive, chloroprene rubber system adhesives, nitrile rubber adhesive, SBR system adhesives, denaturation rubber emulsion system adhesives, ethylene copolymer adhesive, resorcinol resin adhesive, natural rubber adhesives, cellulosic adhesive, a starch thickening agent, a dextrin, etc. can be used.

[0057]

[Example]

Next, although an example explains the effectiveness of this invention, this invention is not limited to these examples. First, the measuring method and the evaluation approach of a characteristic value are shown below.

[The measuring method and the evaluation approach] of a characteristic value

(1) The melting point (T_m), heat history temperature

Peak temperature of an endoergic melting curve at the time of carrying out the temperature up of the 5mg of the film samples by part for programming-rate/of 10 degrees C from a room temperature was made into the melting point (T_m) using the differential scan calorimetric analysis equipment DSCII mold made from SeikoInstrument. Moreover, the sub endoergic peak resulting from heat treatment is detected near [to the peak temperature (melting point) of an endoergic melting curve at the time of carrying out the primary temperature up (1stRun) of the heat history temperature]. This sub endoergic peak temperature was made into heat history temperature.

(2) Intrinsic viscosity

Polyester was dissolved in orthochromatic chlorophenol and it measured in 25 degrees C.

(3) It is stress (F_{200}) whenever [breaking extension] at the time of 200% expanding.

From the film sample of the direction of arbitration of a film sample and the direction of arbitration, and the cross direction (direction to which 90 degrees inclined clockwise) that goes direct, the sample with a die length [of 150mm] and a width of face of 10mm was started in each direction, and it measured on 150-degree C conditions according to ASTM-D -882-81 (A law). It asked for whenever [stress / at whenever / breaking extension / of each direction /, and, the time of 200% expanding /, and breaking extension] from the obtained stress-strain curve.

(4) A plane orientation multiplier (f_n), a birefringence (δn)

The refractive index of a film was measured using the Abbe refractometer made from ATAGO by making a sodium D line (wavelength of 589nm) into the light source. It asked for the refractive index of n_γ of the direction of arbitration in a film plane, refractive-index [of the longitudinal direction which goes to it direct] n_β , and refractive-index n_α of the thickness direction, and asked for the plane orientation multiplier (f_n) and the birefringence (δn) by the following type.

[0058]

$f_n = (n_\gamma + n_\beta) / n_\alpha$

$\delta n = n_\gamma - n_\beta$

(5) Printing nature

Heat treatment for 100 degree-Cx 30 minutes was carried out for the film before printing, and silk printing of four color was performed after that. After printing of each color, desiccation for 80 degree-Cx 30 minutes was performed. Printing nature was judged on the following criteria by the print quality at this time, and clearness.

[0059]

O : it is clear and printing gap of each color cannot be seen on visual level.

[0060]

** : Although gap of printing etc. can see a little on the level which brought the eye close to the distance of about 20cm, and was observed visually, the appearance is good in general on the level which left 20cm or more and was observed.

[0061]

x: The printing gap by each color can see, and spots arise in printing, and an appearance is remarkably bad.

(O, **:success, x: Rejection) .

(6) Dimensional stability

Between the marked lines of the direction of arbitration of a film sample and the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct for 200mm Cut a film to 10mm, hang a film sample in the die-length direction, and a 1g load is added in the die-length direction. After heating for 30 minutes using 150-degree C hot blast, the die length between the marked lines was measured, the amount of contraction of a film was calculated by the percentage (%) as a rate to the Hara dimension, and what the film elongated indicated by minus (-), and evaluated dimensional stability by the amount of expanding / contraction on the following criteria.

[0062]

O : the thing of the range whose absolute value of the amount of expanding / contraction is 0 - 2%.

[0063]

**: The thing of the range whose absolute value of the amount of expanding / contraction is 2 - 5%.

[0064]

x: The absolute value of the amount of expanding / contraction is 5% or more of thing.

(O, **:success, x: Rejection) .

(7) Fabrication nature

Polyester film with a thickness of 250 micrometers was heated at 200 degrees C, plug assist forming (a vacuum, compressed air) was performed using metal mold with 30cm long, 21 widecm, and a maximum depth of 4.0cm, and the plastic tray was produced.

[0065]

O : what can stick to metal mold and can sufficiently be fabricated to an angle.

[0066]

**: Although stuck to metal mold, shaping is inadequate to an angle.

[0067]

x: Don't stick to metal mold but shaping is inadequate.

(O, **:success, x: Rejection) .

(8) Microwave oven thermal resistance

100g (shrimp dust) of daily dishes maintained at 4 degrees C of ambient temperature was put into the tray produced with polyester film, it heated for range time amount 20 seconds with the microwave oven (1700W), deformation of a tray was observed visually, and thermal resistance was evaluated.

[0068]

O : that in which a tray does not deform but thermal resistance is excellent.

[0069]

**: That in which a tray deforms a little and thermal resistance is a little inferior.

[0070]

x: That in which a tray deforms greatly and thermal resistance is inferior.

(O, **:success, x: Rejection) .

(Example 1)

As polyester, reduced pressure drying was carried out at 180 degrees C for 4 hours using the polyethylene terephthalate (intrinsic-viscosity 0.65 dl/g, melting point of 257 degrees C) pellet containing the oxidization silicon particle (0.1 % of the weight) of 1.2 micrometers of mean diameters. Supplied the melting extruder after desiccation, extruded in the shape of a sheet from the slit-like die, it was made to stick to a mirror plane cooling drum by electrostatic impression (6kV), cooling solidification was carried out, and it considered as the non-extended sheet. After a preheating, first, perform this non-extended sheet to the temperature of 90 degrees C at 100 degrees C, and a heating roller performs 2.5 times as many extension as this to a longitudinal direction. After extending 2.7 times crosswise after a preheating at 110 more degrees C in 115-degree-C heating zone, With the film

temperature of 223 degrees C, it loosens 5% crosswise in the 1st-step heat treatment zone. Relaxation was heat-treated [with a film temperature of 150 degrees C] 0% in the 2nd-step heat treatment zone, it cooled gradually to the room temperature, and biaxial-stretching polyester film with a thickness of 250 micrometers, i.e., the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention, was obtained. The result was shown in Table 1.

[0071]

[Table 1]

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	
ポリマー			PET	PET (50) PEN (50)	PET	PET (80) PPT (20)	PET (80) PBT (20)	
延伸 条件	延 伸 方 式		逐次 2 軸	逐次 2 軸	同時 2 軸	逐次 2 軸	逐次 2 軸	
	縦	予熱温度 (℃)	100	110	110	90	90	
		延伸温度×倍率	90℃×2.5	100℃×2.5	120℃× (3.0×3.0)	95℃×2.6	95℃×2.6	
	横	予熱温度 (℃)	110	120	—	105	105	
		延伸温度×倍率	115℃×2.7	120℃×2.9	—	105℃×2.8	105℃×2.8	
	熱 処 理	第 1 ゾ ー ン	フィルム温度(℃)	223	223	218	218	218
			弛緩 (%)	5.0	5.0	3.0	5.0	5.0
		第 2 ゾ ー ン	フィルム温度(℃)	150	150	150	180	180
			弛緩 (%)	0	0	2.0	0	0
フ ィ ル ム 特 性	厚み (μm)		250	250	250	250	250	
	融点 Tm (℃)		257	264	257	249	250	
	熱履歴温度 (℃)		243	243	238	238	238	
	面配向係数 fn		0.140	0.143	0.150	0.143	0.143	
	破断伸度(%) 150℃	0°	410	290	300	300	270	
		45°	400	300	310	310	280	
		90°	380	300	320	320	290	
		135°	400	280	310	310	280	
	F200(MPa) 150℃	0°	65	105	80	85	90	
		45°	70	110	95	85	90	
		90°	90	110	105	90	95	
		135°	75	110	95	90	90	
	評 価	印刷性		○	○	○	○	○
		寸法安定性		○	○	○	○	○
成形性		○	△	○	○	○		
電子レンジ耐熱性		○	○	○	○	○		
総 合 評 価			○	○	○	○	○	

(Example 2)

Using the pellet which blended the polyethylene terephthalate 50 weight section equivalent to what was

used in the example 1 as polyester, and the polyethylenephthalate (phosphoric acid is added by making magnesium compound and antimony compound into catalyst, and they are polymerization, intrinsic-viscosity 0.69 dl/g, and the melting point of 270 degrees C) 50 weight section, the pellet was dried, the extruder was supplied, and the non-extended sheet was produced by the same approach as an example 1. Subsequently, the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention with a thickness of 250 micrometers was obtained by technique equivalent to an example 1 except having performed the preheating back at 110 degrees C, and 100-degree-C heating roller having performed 2.5 times as many extension as this to the longitudinal direction, and having made this non-extended sheet into 2.9 times crosswise after the preheating at 120 more degrees C in 120-degree-C heating zone. The result was collectively shown in Table 1.

(Example 3)

As polyester, using the polyethylene terephthalate (intrinsic-viscosity 0.6 dl/g, melting point of 257 degrees C) containing the alumina particle (0.05 % of the weight) of 0.2 micrometers of mean diameters, the vacuum drying of the pellet was carried out for 180-degree-C 4 hours, and supplied the melting extruder, extruded in the shape of a sheet from the slit-like die, it was made to stick to a mirror plane cooling drum by electrostatic impression (6kV), cooling solidification was carried out, and it considered as the non-extended sheet. A longitudinal direction and the cross direction carried out coincidence biaxial stretching of this non-extended sheet by one 3.0 times the scale factor [120 degrees C and] of this after the preheating at 110 degrees C, it heat-treated in the 1st-step heat treatment zone, a longitudinal direction and the cross direction heat-treated relaxation and 2% relaxation of a longitudinal direction and the cross direction in the 2nd-step heat treatment zone with the film temperature of 150 degrees C 3% with the film temperature of 218 degrees C, and the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention with a thickness of 250 micrometers be obtained. The result was collectively shown in Table 1.

(Example 4)

The vacuum drying was carried out at 180 degrees C and 150 degrees C for 4 hours using what blended the polyethylene terephthalate 80 weight section equivalent to what was used in the example 1 as polyester, and the polypropylene terephthalate (intrinsic-viscosity 0.9 dl/g, melting point of 222 degrees C) 20 weight section which carried out the polymerization according to the titanium system catalyst, respectively. Supplying these to polyester polymerization equipment after desiccation, and holding at 290 degrees C, in a degree of vacuum 5 - 10Torr, for 30 minutes, it stirred for 30 minutes in a degree of vacuum 2 - 5Torr further, and the polyester pellet of intrinsic-viscosity 0.70 dl/g was produced. After carrying out the vacuum drying of the obtained polyester pellet at 150 degrees C for 4 hours, the melting extruder was supplied, and the non-extended sheet was produced by the same approach as an example 1. Subsequently, perform the preheating back at 90 degrees C, and 95-degree-C heating roller performs 2.6 times as many extension as this for this non-extended sheet to a longitudinal direction. After extending 2.8 times crosswise after a preheating at 105 more degrees C in 105-degree-C heating zone, With the film temperature of 218 degrees C, relaxation and 0% relaxation crosswise in the 2nd-step heat treatment zone with the film temperature of 180 degrees C were heat-treated crosswise 5%, and the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention with a thickness of 250 micrometers was obtained in the 1st-step heat treatment zone. The result was collectively shown in Table 1.

(Example 5)

As polyester, the biaxial-stretching polyester film for container shaping of this invention with a thickness of 250 micrometers was obtained by technique equivalent to an example 4 except having used polybutylene terephthalate (PBT resin by Toray Industries, Inc.: type 1100S, melting point of 228 degrees C) instead of the polypropylene terephthalate of an example 4. The result was collectively shown in Table 1. As the result of Table 1 showed, the biaxial-stretching polyester film for container shaping obtained in the examples 1-5 was a film excellent in both microwave oven thermal resistance and fabrication nature.

(Example 1 of a comparison)

The polyethylene terephthalate of an example 1 is used as polyester. The roll which heated extension conditions at 100 degrees C after the preheating at 95 degrees C performs 3.3 times as many extension as this to a longitudinal direction. After extending 3.5 times at 115 degrees C crosswise after a preheating with the temperature of 115 degrees C furthermore in 115-degree-C heating zone, biaxial-stretching polyester film with a thickness of 250 micrometers was obtained by technique equivalent to an example 1 except film temperature having performed 5% of relaxation heat treatment crosswise at 187 degrees C. The result was shown in Table 2.

[0072]

[Table 2]

【表 2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリマー			PET	PET/I	PET
延伸 条件	延伸方式		逐次 2 軸	逐次 2 軸	無延伸
	縦	予熱温度 (℃)	95	90	—
		延伸温度×倍率	100℃×3.3	95℃×3.1	—
	横	予熱温度 (℃)	115	110	—
		延伸温度×倍率	115℃×3.5	115℃×3.3	—
	熱処 理	フィルム温度(℃)	187	155	—
弛緩 (%)		5.0	5.0	—	
フ ィ ル ム 特 性	厚み (μm)		250	250	250
	融点 Tm (℃)		257	238	253
	熱履歴温度 (℃)		207	176	—
	面配向 係数 fn		0.165	0.160	0.02
	破断伸度(%) 150℃	0°	240	260	230
		45°	210	265	230
		90°	170	270	220
		135°	210	260	230
	F200 (MPa) 150℃	0°	115	105	10
		45°	130	110	10
		90°	155	115	10
		135°	140	110	10
評 価	印刷性		○	×	×
	寸法安定性		○	△	×
	成形性		×	○	○
	電子レンジ 耐熱性		○	×	×
総 合 評 価			×	×	×

(Example 2 of a comparison)

As polyester, contain a calcium-carbonate particle (0.1 % of the weight) with a mean particle diameter of 1.0 micrometers. Carried out the polymerization by using together a magnesium system catalyst and an antimony system catalyst. isophthalic acid -- 11-mol % -- the copolymerized polyethylene terephthalate (intrinsic viscosity -- 0.60 dl/g) Using the melting point of 236 degrees C, extend after a preheating at 90 degrees C, and extension conditions are extended 3.1 times with 95-degree-C heating roller at a longitudinal direction. After extending crosswise after the preheating at 110 more degrees C and extending 3.3 times at 115 degrees C, biaxial-stretching polyester film with a thickness of 250 micrometers was obtained crosswise for heat treatment by technique equivalent to an example 1 with the film temperature of 155 degrees C 5% of relaxation, and except having carried out for 5 seconds. The result was collectively shown in Table 2.

(Example 3 of a comparison)

As polyester, reduced pressure drying was carried out at 180 degrees C for 4 hours using "Mitsui PET" J135 containing an oxidation silicon particle (0.5 % of the weight) with a mean particle diameter of 1.2 micrometers by Mitsui Chemicals, Inc., intrinsic-viscosity 0.85 dl/g, and the melting point of 253 degrees C. Supplied the melting extruder after desiccation, extruded in the shape of a sheet from the slit-like die, it was made to stick to a mirror plane cooling drum by electrostatic impression (6kV), cooling solidification was carried out, and non-extended polyester film with a thickness of 250 micrometers was obtained. The result was collectively shown in Table 2.

[0073]

As shown in Table 2, although the polyester film obtained in the example 1 of a comparison was excellent in microwave oven thermal resistance, the stress at the time of 200% expanding separates from the range of this invention, and it was inferior in fabrication nature. Moreover, although fabrication nature was excellent, the film obtained in the examples 2-3 of a comparison had the low melting point, and was a film inferior to microwave oven thermal resistance.

[0074]

[Effect of the Invention]

With the biaxial-stretching polyester film for container shaping obtained by this invention, the biaxial-stretching polyester film for container shaping excellent in printing nature, dimensional stability, microwave oven thermal resistance, and fabrication nature can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is polyester film which consists of polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit. The melting point of this polyester film is 245 degrees C or more, and whenever [in 150 degrees C / breaking extension] is [the direction of film arbitration and the direction of arbitration and the cross direction that goes direct] 200% or more. The stress at the time of 200% expanding in 150 degrees C is [the direction of film arbitration and the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct] 120 or less MPas. Biaxial-stretching polyester film for container shaping characterized by the sum of the absolute value of the rate of a heat shrink in 150 degrees C of the direction of film arbitration, the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct being 3.0% or less.

[Claim 2]

Biaxial-stretching polyester film for container shaping according to claim 1 with which film thickness is 10-1000 micrometers, and the plane orientation multiplier of a film is characterized by 0.11 to 0.15 and the heat history temperature of a film being 230 degrees C or more.

[Claim 3]

The manufacture approach of the biaxial-stretching polyester film for container shaping which is the manufacture approach of polyester film that the melting point consists of polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit 245 degrees C or more, and is characterized by heat-treating at the temperature of the arbitration below the after [biaxial stretching] film melting point of -30 degrees C or more, and the film melting point.

[Translation done.]

PAT-NO: JP02004010711A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004010711 A

TITLE: BIAXIALLY ORIENTED **POLYESTER** FILM FOR MOLDING CONTAINER
AND METHOD FOR PRODUCING THE FILM

PUBN-DATE: January 15, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HASHIMOTO, KOKICHI	N/A
UENO, MEGUMI	N/A
TANAKA, HIROYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TORAY IND INC	N/A

APPL-NO: JP2002164282

APPL-DATE: June 5, 2002

INT-CL (IPC): C08J005/18, B65D065/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biaxially oriented **polyester** film for molding containers excellent in environmental resistance, printability, dimensional stability, microwave oven resistance and molding processability.

SOLUTION: The biaxially oriented **polyester** film is composed of a **polyester** consisting mainly of ethylene **terephthalate** units and/or ethylene **naphthalate** units, having a melting point of $\geq 245^{\circ}\text{C}$. In this film, the **elongation** at break at 150°C , the **stress** under **200% elongation** at 150°C and the heat shrinkage at 150°C are specified, respectively.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10711

(P2004-10711A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl.⁷C08J 5/18
B65D 65/02
// C08L 67:02

F I

C08J 5/18 CFD
B65D 65/02 E
C08L 67:02

テーマコード (参考)

3E086
4F071

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-164282 (P2002-164282)
(22) 出願日 平成14年6月5日 (2002.6.5)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 橋本 幸吉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 上野 恵

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 裕之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム (参考) 3E086 AD05 BA02 BA15 BA33 BB41
BB90 CA01 DA08
4F071 AA44 AF15 AH04 BA01 BB06
BB08 BC01 BC17

(54) 【発明の名称】 容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環境性、印刷性、寸法安定性、電子レンジ耐熱性、成形加工性に優れた容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを提供すること。

【解決手段】 エチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルフィルムであって、該ポリエステルの融点が245℃以上であり、150℃での破断伸度、150℃での200%伸長時応力および150℃での熱収縮率を特定した容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルフィルムであって、該ポリエステルの融点が245℃以上であり、かつ150℃における破断伸度がフィルム任意方向および任意方向と直行する幅方向とも200%以上であり、150℃における200%伸長時の応力がフィルム任意方向および任意方向と直行する幅方向とも120MPa以下であり、フィルム任意方向と任意方向と直行する幅方向の150℃における熱収縮率の絶対値の和が3.0%以下であることを特徴とする容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項2】

フィルム厚みが、10～1000μmであり、フィルムの面配向係数が0.11～0.15、フィルムの熱履歴温度が230℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項3】

融点が245℃以上のエチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルの製造方法であって、二軸延伸後フィルム融点-30℃以上、フィルム融点以下の任意の温度で熱処理することを特徴とする容器成形用二軸延伸ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、家庭用電子レンジおよび業務用電子レンジで加熱される容器に用いることのできるポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、総菜、弁当などの内容物を入れる容器としての素材は、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル等が成形加工性などの点で好ましく用いられてきた。一方、該容器は焼却などにより、燃焼した際の有毒ガス発生の問題があり、近年の耐環境性のニーズにより新しい素材が求められてきている。また食用油で揚げた総菜、例えば、天ぷら、唐揚げ、海老フライ、カニ玉、餃子、海老チリ等の総菜を電子レンジで加熱すると容器の耐熱性が劣り、容器が変形するなどの問題があり、わざわざ容器から陶器皿等に移し替えて電子レンジで加熱を行っているのが実情である。総菜を電子レンジで直接加熱することのできる優れた容器が求められている。

【0003】

これらの要求を解決するためには、耐熱性に優れる素材として、ポリエステルフィルムを容器として用いる方法が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のポリエステルフィルムでは電子レンジ耐熱性は優れるものの、成形加工性が不十分であり、容器としては適さないものであった。従って、本発明の目的とするところは、従来技術の問題点を解消することにより、容器として廃棄・焼却でき、環境性に優れるだけでなく、電子レンジ耐熱性、成形加工性、美麗性、印刷性などに優れる容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するため、本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは主として次の構成を有する。すなわち、

エチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルフィルムであって、該ポリエステルの融点が245℃以上であり、150℃における破断伸度がフィルム任意方向および任意方

10

20

30

40

50

向と直行する幅方向とも200%以上であり、150℃における200%伸長時の応力が任意方向および任意方向と直行する幅方向とも120MPa以下であり、フィルム任意方向と任意方向と直行する幅方向の150℃における熱収縮率の絶対値の和が3.0%以下であることを特徴とする容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムである。

【0006】

また、本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムにおいては、フィルム厚みが、10~1000 μ mであり、フィルムの面配向係数が0.11~0.15、フィルムの熱履歴温度が230℃以上であること前記フィルムの全厚みが、10~1000 μ mであり、フィルムの面配向係数が0.11~0.15、フィルムの熱履歴温度が230℃以上であることが好ましい態様である。

10

【0007】

本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルの製造方法は主として次の構成を有する。すなわち、

融点が245℃以上のエチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルの製造方法であって、二軸延伸後フィルム融点-30℃以上、フィルム融点以下の任意の温度で熱処理することを特徴とする容器成形用二軸延伸ポリエステルの製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の望ましい実施の形態について詳細に説明する。

20

【0009】

本発明に使用されるポリエステルとは、エステル結合により構成される高分子量体であり、エチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルである必要がある。該組成のポリエステルを使用することで、耐熱性と成形加工性を両立することができる。なおここで、主たる構成成分であるというのは、ポリエステル中のエチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位の構成比率が60モル%以上であることを言う。

【0010】

ポリエステルの原料として用いられるジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を使用することができる。

30

【0011】

このうち本発明におけるポリエステルでは、テレフタル酸および／またはナフタレンジカルボン酸のしめる割合が、好ましくは70モル%以上、より好ましくは85モル%以上、とくに好ましくは95モル%以上であることが耐熱性、生産性の点から好ましい。

【0012】

一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール等を使用することができる。

40

このうち、エチレングリコールのしめる割合が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、とくに好ましくは85モル%以上であることが耐熱性、生産性、コストの点から好ましい。

【0013】

これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0014】

50

さらに、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、本発明に使用するポリエステルとしてトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合したものを使用することもできる。

【0015】

本発明に用いるポリエステルは、1種のポリエステルであっても、2種以上のポリエステルのブレンドであってもよいが、成形加工性を向上させる点で、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートのブレンドが好ましい。

【0016】

本発明で使用するポリエステルは、接着性、製膜安定性をより向上させるために、ポリエステルの固有粘度が、好ましくは 0.50 dl/g 以上、さらに好ましくは 0.55 dl/g 以上、特に好ましくは 0.60 dl/g 以上である。

【0017】

本発明に使用するポリエステルの製造する際の触媒としては特に限定されないが、アルカリ土類金属化合物、マンガ化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、チタン/ケイ素複合酸化物、ゲルマニウム化合物などが使用できる。中でもチタン化合物、チタン/ケイ素複合酸化物、ゲルマニウム化合物が触媒活性の点から好ましい。

【0018】

例えば触媒としてチタン/ケイ素触媒を添加する場合には、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分を反応させ、次にチタン/ケイ素複合酸化物、リン化合物を添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重縮合反応させポリエステルを得る方法などが好ましく採用される。

【0019】

熱安定剤として添加されるリン化合物は特に限定されないが、リン酸、亜リン酸などが好ましく用いられる。

【0020】

触媒残存量に関し、本発明のポリエステルフィルムは、成形品の美麗性、耐候性、印刷の耐変色性を良好とする上で、フィルム中の触媒金属残存量 M （ミリモル％）と、リン元素残存量 P （ミリモル％）の関係が次式を満足することが好ましい。

【0021】

$$0.3 \leq M/P \leq 5$$

さらに、 M/P の値は3以下であるとフィルムの生産性・熱安定性が共に良好となり、特に好ましい。

【0022】

また、ポリエステル中には平均粒子径 $0.01 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の公知の内部粒子、無機粒子および/または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子を含有させることができる。このように好ましい平均粒子径を有する粒子を使用すると、フィルムに欠陥が生じることがない。かかる粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレイ、ヒドロキシアパタイト等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を使用することができる。なかでも、乾式、湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等が、好ましく使用される。これらの内部粒子、無機粒子、有機粒子は二種以上を併用してもよい。さらに、これらの添加量は、合計で 0.01 重量％～ 50 重量％の範囲であることが好ましい。かかる好ましい添加量であれば、フィルム巻き取りが容易で、しかも粗大突起ができにくく、透明性および製膜性も良好である。

【0023】

本発明のポリエステルフィルムの融点は 245°C 以上である必要がある。フィルムの融点

が245℃未満であると、電子レンジ耐熱性に劣り、また、成形加工性に問題がある。このフィルムの融点は、好ましくは245～270℃、さらに好ましくは248℃～270℃である。また、一般に270℃を越えると成形加工性が低下する傾向となる。

【0024】

ここでポリエステルフィルムの融点とは、示差走査熱量計測定法(DSC)の1次昇温(1st Run)時に検出されるポリマー融解時の吸熱ピーク温度を意味する。

【0025】

本発明のポリエステルフィルムは、150℃における破断伸度はフィルム任意方向および任意方向と直行する幅方向とも、200%以上であることが必要である。フィルム任意方向のいずれかの150℃における破断伸度が200%未満であると成形加工性に問題がある。より好ましくは250%以上、特に好ましくは300%以上である。 10

【0026】

また、成形加工性を各方向で均一良好にする点から、150℃における破断伸度は任意方向と任意方向と直行する幅方向の差の絶対値が0～50%の範囲であることが好ましい。特に好ましくは0～40%の範囲である。

【0027】

また、本発明のポリエステルフィルムは、成形加工性を良好にする点から、150℃における200%伸長時の応力(F200)がフィルム任意方向および任意方向と直行する幅方向とも、120MPa以下であることが必要である。フィルム任意方向のいずれかの150℃における200%伸長時の応力(F200)が120MPaを超える場合には、成形加工性に問題がある。より好ましくは110MPa以下であり、特に好ましくは100MPa以下である。 20

【0028】

また、本発明のポリエステルフィルムは、寸法安定性を良好にする点から、フィルム任意方向と任意方向と直行する幅方向の150℃における熱収縮率の絶対値の和が3.0%以下であることが必要である。かかるフィルム任意方向と任意方向と直行する幅方向の150℃における熱収縮率の絶対値の和が3.0%を超える場合には、成形加工性に問題がある。より好ましくは2.5%以下であり、特に好ましくは2.0%以下である。

【0029】

本発明のポリエステルフィルムの厚みは、10～1000μmであることが好ましく、さらに好ましくは10～500μmであり、特に好ましくは10～400μmである。本発明のポリエステルフィルムを単独の容器として用いる場合は成形加工性、耐熱性の点から、100～1000μmの厚みが好ましく、より好ましくは100～500μmである。また本発明のポリエステルフィルムを、例えば紙、樹脂などに密着させ、貼り合わせて用いる場合は成形加工の追従性から10～100μmの厚みが好ましく、より好ましくは10～50μmである。 30

【0030】

また本発明のポリエステルフィルムの面配向係数は、0.11～0.15であることが、優れた耐衝撃性、成形加工性、折曲げ時の白化防止や高温成形時の弛み防止の点から好ましく、さらに好ましくは0.12～0.15、特に好ましくは0.120～0.145である。面配向係数(f_n)とは、アッペ屈折計などを用いて測定される長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率(それぞれN_x、N_y、N_z)から算出される値であり、次式で表される。 40

【0031】

面配向係数: $f_n = \{ (N_x + N_y) / 2 \} - N_z$

面配向係数がかかる好ましい範囲であると、成形加工時に白化を招くことがなく、厚みの均一性に優れ、成形加工性も良子である。

【0032】

さらに、各方向への追従性、均一成形成加工性から、面配向係数のばらつきが小さいことが好ましく、フィルム任意方向または任意方向と直行する幅方向について3cm間隔で面配 50

向係数を10点測定した際の最大、最小の差が0.02以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.01以下、特に好ましくは0.005以下である。

【0033】

また、成形加工性、および耐衝撃性、ラミネート性から、本発明のポリエステルフィルムの任意方向の屈折率と任意方向と直行する横方向の屈折率の差（複屈折）は $-0.030 \sim -0.001$ であることが好ましく、さらに好ましくは $-0.020 \sim -0.003$ である。

【0034】

さらに、本発明のポリエステルフィルムの熱履歴温度は 230°C 以上が好ましい。より好ましくは 240°C 以上、特に好ましくは 250°C 以上である。フィルム熱履歴温度の上限は一般にフィルム融点の $245 \sim 270^{\circ}\text{C}$ である。熱履歴温度がかかる好ましい範囲であると、寸法安定性、成形加工性が良好で、またフィルム破れなどが生じることもない。

【0035】

なお、フィルムの熱履歴温度は、示差走査熱量分析計測定法（DSC）の1次昇温（1st Run）時に検出される吸熱融解曲線のピーク温度（融点）までの近傍に、熱処理に起因するサブ吸熱ピーク温度を求め、そのサブ吸熱ピーク温度を熱履歴温度とする。

【0036】

また、本発明のポリエステルフィルムの結晶化度は、耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性の点から、50%以上であることが好ましく、より好ましくは50～55%である。

【0037】

また、本発明のポリエステルフィルムの厚みムラは、好ましくは15%以下、特に好ましくは10%であることが、印刷性、成形加工性などの点から好ましい。

【0038】

本発明のポリエステルフィルム中に着色剤を添加することもできる。着色剤としては、無機顔料、有機顔料、および染料などを挙げることができる。

【0039】

無機顔料としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム、亜鉛華、鉛白、ベンガラ、カドミウム赤、黄鉛、コバルト青、コバルト紫、ジンククロメート、およびカーボンブラックなどが挙げられる。これらの無機顔料は、ポリエステル中での分散性を向上させるため、アルミニウム、ケイ素、亜鉛などの酸化物等で表面処理されたものであってもよい。

【0040】

また有機顔料としては、縮合アゾ、イソインドリノン、ペリノン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、アンスラキノン、ジオキサジン、ベンズイミダゾロン、銅フタロシアニン（ β ）、メタルコンプレックスアゾ、塩素化銅フタロシアニン（ α ）、アリルアמיד、アゾ（Ca）、ジアリライドAA、ジアリライドMX、ジアリライドHR、ピラゾロンナフトールレッド、BONアリルアמיד、2Bトナー（Ca）、4Bトナー（Ca）、銅フタロシアニン（ α ）、ハロゲン化銅フタロシアニン、ナフトール、ジオキサジン、ナフトールAS、ジアリライドOT、ピラゾロン、レーキレッドC（Ba）、およびBONアリルアמידなどが挙げられる。

【0041】

さらに染料としては、クロム錯体、コバルト錯体、フタロシアニン、メチン、アンスラキノンなどが挙げられる。これらの着色剤を2種以上含有しても構わない。目的とする明度・色調にもよるが、例えば木質系材料が有する明度・色調を目的とする場合は、アンスラキノン、キナクリドン、ベンズイミダゾロン、ジケトピロロピロールを用いるのが好ましい。

【0042】

本発明のポリエステルフィルムにおいては、着色剤をポリエステルの重合反応中に添加してもよく、重合後、例えば二軸押出機を用いて着色剤を混練・分散してマスターペレットとし、これを所定量配合してポリエステルフィルム中に含有させるなどの方法を採用する

ことができる。

【0043】

着色剤の含有量を調節する方法としては、上記の方法で高濃度に着色剤を含有するマスター原料を調製し、実質的に着色剤を含有しない原料でマスター原料を希釈して着色剤の含有量を調節する方法が有効である。なお、着色剤は、必要に応じ、予め解砕、分散、分級、濾過などの処理を施しておいてもよい。

【0044】

着色剤の平均粒子径は、好ましくは0.01~0.5 μ mであり、さらに好ましくは0.01~0.3 μ mである。平均粒子径がかかる好ましい範囲であるとフィルム表面の粗面化が適度であり印刷しやすく、フィルムの欠陥が生じにくい。

10

【0045】

着色剤の含有量としては0.1~50重量%、さらに好ましくは1~20重量%含有することが好ましい。含有量がかかる好ましい範囲であるとフィルム全体が透けて見えることはなく、また明度・色調が現出しやすい一方、着色剤が凝集しにくく、フィルムの欠陥となつて、フィルム強度が低下することもない。有機顔料、染料を着色剤として用いる場合には、含有量は10重量%未満が好ましい。含有量は、さらに好ましくは7重量%未満、特に好ましくは3重量%未満である。かかる好ましい範囲であると、乾燥や溶融押出の工程で、熱分解、熱劣化、昇華などが起こりにくく、着色剤の減量などを生じて色調が変化しにくい。

【0046】

また、食品用容器として使用する場合、着色剤は食品衛生法にもとづき定められた「食品、添加物等の規格基準に第三のD2、第三のE1および2（いわゆる厚生省告示第20号衛生試験）に合格していること別途要求される。

20

【0047】

本発明のポリエステルフィルムは、耐熱性、寸法安定性の点から、ポリエステルを二軸延伸化したものが望ましく使用される。かかる二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよい。

【0048】

本発明のポリエステルフィルムは、種類の異なるポリエステルを用いて例えば特開平9-24588号公報に示されるような積層構造とすることができる。かかる積層フィルムの形態は、特に限定されないが、アルファベット1文字で1層を表した場合、例えばA/B、B/A/B、C/A/Bなどの積層形態を挙げることができる。

30

【0049】

本発明のポリエステルフィルムの製造方法は、融点が245℃以上のエチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルフィルムの製造方法であつて、例えばポリエステルを必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャスティングドラムに密着させ、冷却固化し、未延伸シートを得た後、かかる未延伸シートを延伸するものである。かかる延伸方式としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれでもよいが、要するに該未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸する方法が採用される。

40

【0050】

これらの延伸方式の中でも、フィルムの品質の点で、テンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式等が面配向係数のバラツキ抑制、厚みムラ抑制の点から好ましく用いられる。

【0051】

二軸延伸の延伸倍率としては、長手方向、幅方向のそれぞれの方向に1.6~4.2倍、好ましくは1.7~4.0倍である。この場合、長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。

50

【0052】

また、延伸速度は1000%/分～200000%/分であることが好ましい。

【0053】

また、延伸温度はポリエステルガラス転移温度以上、(ガラス転移温度+100℃)以下であれば任意の温度とすることができるが、好ましくは80～170℃の範囲で延伸するのがよい。

【0054】

また、本発明のポリエステルフィルムは未延伸シートを二軸延伸した後にフィルムの熱処理を行うことが必要である。この熱処理は、オープン中、あるいは加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行うことができる。熱処理は、寸法安定性、成形加工性を良好にする点から、フィルム温度230℃以上、フィルム融点以下の任意の温度でフィルムを熱処理することが必要である。より好ましくはフィルム温度240℃以上、フィルム融点以下の任意の温度とすることが好ましい。特に好ましくはフィルム温度250℃以上、フィルム融点以下の任意の温度とすることが特に好ましい。熱処理温度がフィルム温度230℃未満であると成形加工性が悪化しやすい。逆に熱処理温度がフィルム融点を越えるとフィルム破れなど生産性が低下しやすい。また、2段以上の多段熱処理ゾーンを設けて、第1段熱処理ゾーンの温度から第2段以上熱処理ゾーンで目的と熱収縮率の温度まで徐々に冷却することが好ましい。また熱処理時間は任意の時間とすることができるが、好ましくは1～60秒間行うのがよい。なお、かかる熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後、熱処理を行ってもよい。

【0055】

本発明のポリエステルフィルムは、容器成形用途に用いられる。すなわち、容器用途であれば特に限定されないが、例えば、紙、樹脂などに密着させ、貼り合わせて用いることができる。具体的にはこれらの被接着素材表面に、印刷等により絵柄層または着色層を設けた後に、熱接着または接着剤を介して本発明のポリエステルフィルムを貼り合わせたり、本発明のポリエステルフィルムに印刷等により絵柄層または着色層を設け、その絵柄層または着色層側を各種被接着素材に貼り合わせて、さらに目的に応じた成形を行い好適に使用することができる。

【0056】

ここで、樹脂としては特に限定されないが、各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を用いることができる。接着剤としては、例えば、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、 α -オレフィン樹脂系接着剤、水性高分子とイソシアネートの混合物による接着剤、エポキシ系接着剤、溶液型酢酸ビニル樹脂系接着剤、エマルジョン型酢酸ビニル樹脂系接着剤、アクリルエマルジョン系接着剤、ホットメルト接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリウレタン系接着剤、クロロプレンゴム系接着剤、ニトリルゴム系接着剤、SBR系接着剤、変性ゴムエマルジョン系接着剤、エチレン共重合樹脂系接着剤、レゾルシン系接着剤、天然ゴム系接着剤、セルロース系接着剤、でんぷん質糊料、デキストリン等を使用することができる。

【0057】

【実施例】

次に、本発明の効果を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、特性値の測定方法および評価方法を以下に示す。

〔特性値の測定方法・評価方法〕

(1) 融点(T_m)、熱履歴温度

Seiko Instrument (株) 製示差走査熱量分析装置DSC II型を用い、フィルム試料5mgを室温から昇温速度10℃/分で昇温した際の、吸熱融解曲線のピーク温度を融点(T_m)とした。また熱履歴温度は、1次昇温(1st Run)した際の、吸熱融解曲線のピーク温度(融点)までの近傍に、熱処理に起因するサブ吸熱ピークが検出される。このサブ吸熱ピーク温度を熱履歴温度とした。

(2) 固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

(3) 破断伸度、200%伸長時応力(F200)

フィルム試料の任意方向および任意方向と直行する幅方向(時計回りに90°傾いた方向)のフィルム試料から、各方向に長さ150mm、幅10mmの試料を切り出し、150℃の条件で、ASTM-D-882-81(A法)に従い測定した。得られた応力-歪曲線から各方向の破断伸度および200%伸長時の応力および破断伸度を求めた。

(4) 面配向係数(f_n)、複屈折(Δ_n)

アタゴ(株)製アッベ屈折計を用い、ナトリウムD線(波長589nm)を光源として、フィルムの屈折率の測定を行った。フィルム面内の任意方向の屈折率 n_y 、それに直行する横方向の屈折率 n_β および厚み方向の屈折率 n_α を求め、下記式により面配向係数(f_n)、複屈折(Δ_n)を求めた。

【0058】

$$f_n = (n_y + n_\beta) / n_\alpha$$

$$\Delta n = n_y - n_\beta$$

(5) 印刷性

印刷前のフィルムを100℃×30分の熱処理をして、その後4色のシルク印刷を行った。各色の印刷後には80℃×30分の乾燥を行った。このときの印刷精度、鮮明さにより、以下の基準で印刷性の判定を行った。

【0059】

○：鮮明であり、各色の印刷ズレは目視レベルで見受けられない。

【0060】

△：約20cmの距離に目を近づけて目視にて観察したレベルでは印刷のズレなどが若干見受けられるが、20cm以上離れて観察したレベルでは概ね外観は良好である。

【0061】

×：各色での印刷ズレが見受けられ、また印刷に斑が生じて著しく外観が悪い。

(○、△：合格、×：不合格)。

(6) 寸法安定性

フィルム試料の任意方向および任意方向と直行する幅方向の標線間を200mmにとり、フィルムを10mmに切断し、フィルム試料を長さ方向に吊し、1gの荷重を長さ方向に加えて、150℃の熱風を用い30分間加熱した後、標線間の長さを測定し、フィルムの収縮量を原寸法に対する割合として百分率(%)で求め、フィルムが伸長したものはマイナス(-)表示して、伸長・収縮量により、以下の基準で寸法安定性の評価を行った。

【0062】

○：伸長・収縮量の絶対値が0~2%の範囲のもの。

【0063】

△：伸長・収縮量の絶対値が2~5%の範囲のもの。

【0064】

×：伸長・収縮量の絶対値が5%以上のもの。

(○、△：合格、×：不合格)。

(7) 成形加工性

厚み250μmのポリエステルフィルムを200℃に加熱して、縦30cm、横21cm、最大深さ4.0cmの金型を用い、プラグアシスト成形(真空、圧空)を行ないプラスチックトレイを作製した。

【0065】

○：金型に密着し、角まで成形が十分可能なもの。

【0066】

△：金型に密着するが、角まで成形が不十分なもの。

【0067】

×：金型に密着せず、成形が不十分なもの。

10

20

30

40

50

(○、△：合格、×：不合格)。

(8) 電子レンジ耐熱性

ポリエステルフィルムで作製したトレーに雰囲気温度4℃に保たれた総菜(海老ちり)100gを入れて、電子レンジ(1700W)でレンジ時間20秒加熱し、トレーの変形を目視で観察して耐熱性を評価した。

【0068】

○：トレーが変形せず、耐熱性が優れるもの。

【0069】

△：トレーがやや変形し、耐熱性がやや劣るもの。

【0070】

×：トレーが大きく変形し、耐熱性が劣るもの。

(○、△：合格、×：不合格)。

(実施例1)

ポリエステルとして、平均粒径1.2μmの酸化珪素粒子(0.1重量%)を含有するポリエチレンテレフタレート(固有粘度0.65dl/g、融点257℃)ペレットを用い、180℃で4時間減圧乾燥した。乾燥後、溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、静電印加(6kV)により鏡面冷却ドラムに密着させ、冷却固化して未延伸シートとした。この未延伸シートを100℃で予熱後、まず温度90℃に加熱ロールにて長手方向に2.5倍の延伸を行い、さらに110℃で予熱後、115℃加熱ゾーンで幅方向に2.7倍延伸した後、第1段目熱処理ゾーンでフィルム温度223℃にて、幅方向に5%弛緩、第2段目熱処理ゾーンでフィルム温度150℃にて0%弛緩の熱処理を行い、室温まで徐々に冷却して厚み250μmの二軸延伸ポリエステルフィルム、すなわち、本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表1に示した。

【0071】

【表1】

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	
ポリマー			PET	PET (50) PEN (50)	PET	PET (80) PPT (20)	PET (80) PBT (20)	
延伸 条件	延 伸 方 式		逐次 2 軸	逐次 2 軸	同時 2 軸	逐次 2 軸	逐次 2 軸	
	縦	予熱温度 (℃)	100	110	110	90	90	
		延伸温度×倍率	90℃×2.5	100℃×2.5	120℃× (3.0×3.0)	95℃×2.6	95℃×2.6	
	横	予熱温度 (℃)	110	120	—	105	105	
		延伸温度×倍率	115℃×2.7	120℃×2.9	—	105℃×2.8	105℃×2.8	
	熱 処 理	第 1 ゾーン	フィルム温度(℃)	223	223	218	218	218
			弛緩 (%)	5.0	5.0	3.0	5.0	5.0
		第 2 ゾーン	フィルム温度(℃)	150	150	150	180	180
			弛緩 (%)	0	0	2.0	0	0
	フ ィ ル ム 特 性	厚み (μm)		250	250	250	250	250
融点 Tm (℃)		257	264	257	249	250		
熱履歴温度 (℃)		243	243	238	238	238		
面配向係数 fn		0.140	0.143	0.150	0.143	0.143		
破断伸度(%) 150℃		0°	410	290	300	300	270	
		45°	400	300	310	310	280	
		90°	380	300	320	320	290	
		135°	400	280	310	310	280	
F200(MPa) 150℃		0°	65	105	80	85	90	
		45°	70	110	95	85	90	
		90°	90	110	105	90	95	
		135°	75	110	95	90	90	
評 価		印刷性		○	○	○	○	○
	寸法安定性		○	○	○	○	○	
	成形性		○	△	○	○	○	
	電子レンジ耐熱性		○	○	○	○	○	
総 合 評 価			○	○	○	○	○	

(実施例 2)

ポリエステルとして、実施例 1 で用いたものと同等のポリエチレンテレフタレート 50 重量部およびポリエチレンナフタレート（マグネシウム化合物およびアンチモン化合物を触媒として、リン酸を添加して重合、固有粘度 0.69 dl/g、融点 270°C）50 重量部をブレンドしたペレットを用い、そのペレットを乾燥し、押出機に供給して実施例 1 と同様の方法で未延伸シートを作製した。次いで、該未延伸シートを 110°C で予熱後、100°C 加熱ロールにて長手方向に 2.5 倍の延伸を行い、さらに 120°C で予熱後、120°C 加熱ゾーンにて幅方向に 2.9 倍とした以外は実施例 1 と同等の手法により、厚み 250 μm の本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表 1 に併せて示した。

(実施例 3)

ポリエステルとして、平均粒径 0.2 μm のアルミナ粒子（0.05 重量%）を含有するポリエチレンテレフタレート（固有粘度 0.6 dl/g、融点 257°C）を用い、そのペレットを 180°C 4 時間真空乾燥して溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加（6 kV）により鏡面冷却ドラムに密着させ、冷却固化して未延伸

シートとした。この未延伸シートを110℃で予熱後、長手方向と幅方向ともに120℃、倍率3.0倍で同時二軸延伸し、熱処理を長手方向と幅方向ともに第1段目熱処理ゾーンでフィルム温度218℃にて3%弛緩、第2段目熱処理ゾーンでフィルム温度150℃にて長手方向と幅方向とも2%弛緩の熱処理を行い、厚み250μmの本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表1に併せて示した。

(実施例4)

ポリエステルとして、実施例1で用いたものと同等のポリエチレンテレフタレート80重量部及び、チタン系触媒により重合したポリプロピレンテレフタレート（固有粘度0.9dl/g、融点222℃）20重量部をブレンドしたものを、それぞれ180℃、150℃で4時間真空乾燥した。乾燥後、これらをポリエステル重合装置に投入し、290℃に保持したまま真空度5~10Torrにて30分間、さらに真空度2~5Torrにて30分間攪拌し固有粘度0.70dl/gのポリエステルペレットを作製した。得られたポリエステルペレットを150℃で4時間真空乾燥したのち溶融押出機に供給して、実施例1と同様の方法で未延伸シートを作製した。次いで、該未延伸シートを90℃で予熱後、95℃加熱ロールにて長手方向に2.6倍の延伸を行い、さらに105℃で予熱後、105℃加熱ゾーンにて幅方向に2.8倍に延伸した後、第1段目熱処理ゾーンでフィルム温度218℃にて、幅方向に5%弛緩、第2段目熱処理ゾーンでフィルム温度180℃にて幅方向に0%弛緩の熱処理を行い、厚み250μmの本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表1に併せて示した。

(実施例5)

ポリエステルとして、実施例4のポリプロピレンテレフタレートの代わりにポリブチレンテレフタレート（東レ（株）製PBT樹脂：タイプ1100S、融点228℃）を用いた以外は実施例4と同等の手法により、厚み250μmの本発明の容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表1に併せて示した。表1の結果から分かるように、実施例1~5で得られた容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは、電子レンジ耐熱性、成形加工性のいずれにも優れたフィルムであった。

(比較例1)

ポリエステルとして、実施例1のポリエチレンテレフタレートを用い、延伸条件を95℃で予熱後、100℃に加熱したロールにて長手方向に3.3倍の延伸を行い、さらに温度115℃で予熱後、115℃加熱ゾーンで幅方向に115℃で3.5倍延伸した後、フィルム温度で187℃で幅方向に5%の弛緩熱処理を行った以外は、実施例1と同等の手法により、厚み250μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表2に示した。

【0072】

【表2】

【表2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリマー			PET	PET/I	PET
延伸 条件	延伸方式		逐次 2 軸	逐次 2 軸	無延伸
	縦	予熱温度 (℃)	95	90	—
		延伸温度×倍率	100℃×3.3	95℃×3.1	—
	横	予熱温度 (℃)	115	110	—
		延伸温度×倍率	115℃×3.5	115℃×3.3	—
	熱処 理	フィルム温度(℃)	187	155	—
		弛緩 (%)	5.0	5.0	—
フ ィ ル ム 特 性	厚み (μm)		250	250	250
	融点 Tm (℃)		257	238	253
	熱履歴温度 (℃)		207	176	—
	面配向 係数 fn		0.165	0.160	0.02
	破断伸度(%) 150℃	0°	240	260	230
		45°	210	265	230
		90°	170	270	220
		135°	210	260	230
	F200 (MPa) 150℃	0°	115	105	10
		45°	130	110	10
		90°	155	115	10
		135°	140	110	10
評 価	印刷性		○	×	×
	寸法安定性		○	△	×
	成形性		×	○	○
	電子レンジ耐熱性		○	×	×
総合評価			×	×	×

10

20

30

40

(比較例 2)

ポリエステルとして、平均粒径 1.0 μm の炭酸カルシウム粒子 (0.1 重量%) を含有する、マグネシウム系触媒とアンチモン系触媒を併用することにより重合した、イソフタル酸を 11 モル% 共重合したポリエチレンテレフタレート (固有粘度 0.60 dl/g、融点 236 °C) を用い、延伸条件を 90 °C で予熱後、95 °C 加熱ロールで長手方向に 3.1 倍に延伸し、さらに 110 °C で予熱後、幅方向に 115 °C で 3.3 倍に延伸した後、熱処理をフィルム温度 155 °C にて幅方向に 5 % の弛緩、5 秒間行った以外は、実施例 1 と

50

同等の手法により、厚み $250\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表2に併せて示した。

（比較例3）

ポリエステルとして、平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ の酸化珪素粒子（0.5重量%）を含有する三井化学（株）製“三井PET”J135、固有粘度 0.85dl/g 、融点 253°C ）を用い、 180°C で4時間減圧乾燥した。乾燥後、熔融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加（ 6kV ）により鏡面冷却ドラムに密着させ、冷却固化して、厚み $250\mu\text{m}$ の無延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表2に併せて示した。

【0073】

表2から分かるように、比較例1で得られたポリエステルフィルムは、電子レンジ耐熱性には優れるものの、200%伸長時の応力が本発明の範囲を外れるものであり、成形加工性が劣っていた。また、比較例2～3で得られたフィルムは、成形加工性が優れるものの、融点が低く、電子レンジ耐熱性に劣るフィルムであった。

【0074】

【発明の効果】

本発明で得られた容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムにより、印刷性、寸法安定性、電子レンジ耐熱性、成形加工性に優れた容器成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを提供できる。